

特表平6-510268

第3部門第1区分

(43) 公表日 平成6年(1994)11月17日

(51) Int.Cl.³
C 01 B 33/16識別記号 庁内整理番号
7202-4G

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全4頁)

(21) 出願番号	特願平4-510552	(71) 出願人	シンベント アクチーセルスカフ ノルウェー国 エヌー7034 トロンドヘイム (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)5月22日	(72) 発明者	エイナルスラッド, マリアン ノルウェー国 エヌー7078 サウプスタッド, サウプスタッドリングゲン 2イー
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)11月24日	(72) 発明者	ハイレイド, シブ ノルウェー国 エヌー7033 トロンドヘイム, バルテルス ベイ 5エイ
(86) 国際出願番号	PCT/NO92/00096	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(87) 国際公開番号	WO92/20623		
(87) 国際公開日	平成4年(1992)11月26日		
(31) 優先権主張番号	912006		
(32) 優先日	1991年5月24日		
(33) 優先権主張国	ノールウェー (NO)		
(81) 指定国	EP (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N L, S E), A U, B R, C A, F I, J P, N O, U S		

(54) 【発明の名称】 シリカ エアロゲル様材料の製造方法

(57) 【要約】

テトラアルコキシシランの加水分解及び重合による、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性メタノールを蒸発により除去してシリカ ケセロゲルを製造する方法。形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を室温以上に維持してシリカ スケルトンを強化し、然る後、そのゲルを室温以上の温度でほぼ大気圧でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させる前に、それを溶液（例えば、水性メタノール）で洗浄し、シリカ スケルトンを取り巻く水性アルコールの組成を変化させるか、又はアルコゲルの表面の官能基を変化させてもよい。

請求の範囲

1. テトラアルコキシシランの加水分解及び重合により、水性アルコールにより取り囲まれたシリカスケルトンであるアルコゲルを形成し、然る後、水性アルコールを蒸発により除去してシリカキセロゲル(エアロゲル)を製造する方法において、形成されたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させ、その接触を室温以上に維持してシリカスケルトンを強化し、然る後、そのゲルを室温以上の温度でほぼ大気圧でゆっくり乾燥することを特徴とするシリカキセロゲルの製造方法。

2. アルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液、好ましくはそのアルコール溶液と接触させる、請求項1に記載の方法。

3. 更に接触させる前のアルコゲルを任意に水性アルコールで洗浄する、請求項1又は2に記載の方法。

4. テトラメトキシシランをアルコゲルの製造に用い、次にそれをアルコール、特にメタノール中に入れたテトラエトキシシランの溶液と接触させる、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

5. アルコゲルとテトラアルコキシシランの溶液との接触を、20～200℃の範囲の温度で6時間～15日間維持する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

6. 後の乾燥を40～200℃の範囲の温度で行う、請求項5に記載の方法。

明 細 書

シリカ エアロゲル様材料の製造方法

本発明は、シリカのエアロゲルと同様な材料の製造方法に関する。シリカ エアロゲルは、非常に低密度の多孔質材料であり、99%までの空気を含む。本発明により製造される種類のシリカ エアロゲルは、通常シリカキセロゲルと呼ばれている。この材料は、大きな気孔率を持つため、優れた熱絶縁性を持ち、その材料の微小孔径が可視光線の波長よりも小さいので、透明でもある。シリカ エアロゲルの典型的な性質は次の通りである：

密度：	70～250kg/m ³
屈折率：	1.03～1.05
空相中熱伝導率：	20℃で0.011W/mK
真空中熱伝導率：	20℃で0.003W/mK
径径：	4～7μm
微小孔径：	10～100nm
透過率：	100nmの厚さで88%

シリカ エアロゲルは、アスベストの絶縁性のほかに2倍の良好な絶縁性を有し、それは透明でもあるので、窓の絶縁に用いることができる。シリカのキセロゲル/エアロゲルは、その多孔性のために、非常に大きな液体吸引能力を持ち、複合材料の出発材料として、また触媒及び液体、例えば、電解液のためのキャリアーとしても用いることができる。

シリカ エアロゲルを製造するため、最初は無機ナト

7. 乾燥を、シリカ スケルトンを取り巻く液体中に存在する成分、又は、一層高い温度で前記液体から形成される成分を含む雰囲気中で、例えば、乾燥中ゲル状態の99%までを覆うことにより行う、請求項6に記載の方法。

リウム水化物を出発材料として用い、塩化水素を触媒とした塩酸塩と水との反応によりアクアゲル(aquagel)を形成させていた。しかし、この製造経路は、乾燥工程を行う前にそのアクアゲルをアルコールで洗浄しなければならないので、非常に時間のかかるものである。乾燥工程は好ましくは全ての液体を除去し、希望のシリカ構造組織だけを残すために必要である。

最近、シリカ エアロゲルを製造するための出発材料としてテトラメトキシシラン、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、TMO S、を用いられるようになってきた。TMO Sは取扱い易く、純粋な形に製造し易く、加水分解し易い適切な出発材料である。しかし、それは毒性を持ち、高価である。アルコゲルの形成は、原液ゾル-ゲル法で直接触媒及び(又は)塩基を触媒としてTMO Sを加水分解することにより行われる。形成されたアルコゲルは水性メタノールによって取り囲まれたシリカ スケルトン(skeletons)である。その時に起きる問題は、エアロゲルを得るためにそのシリカ スケルトンから水性メタノールを除去することである。

希望のエアロゲルを製造するためは、上で述べたように、シリカ スケルトンを取り巻く液体を除去することが必要であり、これは、液体の前面を取り去る時、アルコゲルに作用する毛細管力を除くか、又は少なくとも減少させることにより行うことができ、或は液体を除去する時、気孔が崩壊しないように網状組織を強化してもよ

い。

毛細管力を除く場合、二つの乾燥手段が可能である：

a) 限界超過乾燥、この場合液相中の溶媒を、その溶媒の露点温度より高い温度のオートクレーブ中で、上昇させた圧力で気相に転化させる。この乾燥方法を修正した方法では、一層低い露点を有するCO₂の如き他の化合物で溶媒を抽出することである。限界超過乾燥は、もし濃縮があると、追い出される多量のメタノールが爆発を起こすことがあるため極めて危険な方法である。

b) 凍結乾燥、この場合アルコゲルを凍結して固体にし、然る後、溶媒を減圧下で昇華させる。

可能な第三の方法は次の通りである：

c) 溶媒の置換乾燥及び直鎖の蒸発、この場合蒸発を気相に転化させる。乾燥工程は、毛細管力のため通常気相の蒸発及びゲルの凝集形成をもたらすであろう。文献では、気孔寸法分布を狭くし、従って、アルコゲルの歪み歪を減少させるためのDCCA (乾燥調節化学添加剤(Drying Control Chemical Additive)) をゲルに添加することが報告されており、それによって亀裂がかなり減少する。しかし、得られるシリカ キセロゲルは比較的大きな歪度、例えば、約1.4g/cm³の密度を有する。厳密に言えば、a) の製造方法だけがエアロゲルを与える結果になる。他の二つの方法b) 及びc) では、失シリカ、クリオゲル及びシリカ キセロゲルとして記載されることがあるゲルが得られ、それらは大抵シリカ エアロゲル

と同じ性質を有する。

限界超過乾燥を用いた乾燥方法a) では、低密度及び比較的良質な光学性質を有するエアロゲルを与える結果になるが、その方法は乾燥中の高圧及び高温により高価で危険な方法である。寧ろの総括として用いるためのタイルの製造では、多量のメタノールを蒸発させることができるようにするため、操作中にかなりの危険要因になるオートクレーブを必要とする。限界超過乾燥中、媒体として例えば、CO₂を用いることにより、溶媒の抽出が必要になる。

乾燥方法b) は安価であるが、結晶化(即ち凍結)中の溶媒の体積膨張により、乾燥中にゲルの亀裂を起こす結果になり易い。

乾燥工程c) は、通常ゲル構造体の蒸発によりゲルの大きな収縮を伴って行われる。特に反応性ではないこれらのキセロゲルから焼結により高密度ガラスを製造する場合、有機性溶媒、即ち、DCCAを除去することが問題になる。

本発明の目的は、比較的高密度(即ち0.5g/cm³より低い密度)を有し、熱絶縁性材料として適切な材料であるシリカ キセロゲル(エアロゲル)を製造するための方法を与える。

本発明によれば、テトラアルコキシランを加水分解及び重縮合して、水性アルコールにより取り囲まれたシリカ スケルトンであるアルコゲルを形成することによ

り、低密度のシリカ キセロゲルを製造するための新規で改良された方法が与えられる。その方法は、形成されるアルコゲルをテトラアルコキシランの溶液と接触させることを特徴とする。その後接触を室温以上で維持してシリカ スケルトンを安定化し、然る後、室温以上の温度でほぼ大気圧より高い圧力でゆっくり乾燥する。アルコゲルをテトラアルコキシランの溶液と接触させる前、アルコゲルを液体と接触させてそのゲルを洗浄し(シリカ スケルトンを取り巻く水性アルコールの組成を変化させるため)、表面上の官能基を置換するのが適切である。この液体は、例えば、水とアルコール、好ましくは約45%のメタノールとの混合物からなる。この液体は数回取り換えてもよい。洗浄のために添加する液体は、沸点までの温度、好ましくは室温を有する。

アルコゲルを製造するためのテトラメトキシランを用いるのが適切であり、然る後、形成されたゲルを、例えば、低級アルコール、特にメタノールの中に入れたテトラエトキシランの溶液と接触させる。

アルコゲルと後で添加したテトラアルコキシランとの間の接触は、ゲル網状構造の強化が行われるのに充分な長い時間、例えば、6時間から16日間、アルコゲルについての危険が過ぎない温度、好ましくは10〜100℃、特に40〜100℃の温度に維持するのが適切である。加熱時間を長くすると、生成物の気孔を最大にし、即ち、密度を最小にする結果になる。アルコゲルを液体、例えば水

性アルコールで洗浄すると、ゲルの収縮を少なくし、気孔を大きくする結果になる。

用いられるアルコールは、通常1、2、又は3種のアルコール、特に1〜10種の炭素原子を有するもの、好ましくはメタノールである。

亦りにも早い乾燥は結果をもたらすので、四倍された条件で乾燥を行うことが本質的に重要である。四倍された乾燥は、シリカ スケルトンを取り巻く液体中に存在する露成分、又は高温でその液体から形成される成分を含む雰囲気中で乾燥を行うことにより達成することができる。乾燥は、例えば、そのような雰囲気を持つ箱中で行ってもよく、或はアルコゲルが完全に覆われる。例えば、15%まで覆われた状態に置かれたものが行なってもよく、それによって同じ効果を得られる。乾燥は40〜100℃の範囲の温度で行うのが適切である。乾燥温度は室温から水性アルコールの沸点まで徐々に変化させてもよい。

このようにして形成されたキセロゲルは低い密度(例えば、0.5g/cm³以下)を持ち、均質な構造も有する。

実施例1

アルコゲルを、TMO₂Sの加水分解及び重縮合により製造した。加水分解は、触媒としてNH₄OH、化学量論的量的水(TMO₂S:水モル比、1:4)、及び溶媒としてメタノールを用いて行なった。ゲル形成は約0℃で行われた。アルコゲルは、取り外し可能なネスコフィ

